

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 197 40 253 A 1**

21 Aktenzeichen: 197 40 253.4  
22 Anmeldetag: 12. 9. 97  
43 Offenlegungstag: 18. 3. 99

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 D 5/00**  
B 01 D 3/00  
C 07 C 57/07  
C 07 C 57/05

DE 197 40 253 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

72 Erfinder:  
Eck, Bernd, 68519 Viernheim, DE; Machhammer,  
Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE; Proll, Theo, Dr.,  
67098 Bad Dürkheim, DE; Schliephake, Volker, Dr.,  
67105 Schifferstadt, DE; Thiel, Joachim, Dr., 67433  
Neustadt, DE; Bröllos, Klaus, Dr., 64342  
Seeheim-Jugenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines heißen Gasgemisches mit einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten
- 57 In einem Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines heißen Gasgemisches, das wenigstens zwei kondensierbare Komponenten und einen hohen Anteil wenigstens einer nicht kondensierbaren Komponente enthält, führt man das Gasgemisch durch eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten und kondensiert die kondensierbaren Komponenten durch Kühlung aus.

DE 197 40 253 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines heißen Gasgemisches, das wenigstens zwei kondensierbare Komponenten und einen hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten enthält.

Heiße Gasgemische, die neben kondensierbaren Komponenten einen hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten enthalten, entstehen z. B. bei der Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation. Hierbei wird Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C einstufig oder zweistufig über Acrolein umgesetzt (vgl. z. B. DE-A-19 62 431, DE-A-29 43 707, DE-C-12 05 502, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-22 51 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 und EP-A-0 293 224). Es werden oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren z. B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molybdän, Bismut und Eisen (in der 1. Stufe) bzw. Molybdän und Vanadium (in der 2. Stufe) eingesetzt. Das entstehende heiße Reaktionsgasgemisch enthält neben der (kondensierbaren) Acrylsäure und kondensierbaren NebenkompONENTEN einen hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten wie Stickstoff oder Sauerstoff.

Zur Abtrennung der Acrylsäure sind zahlreiche Verfahren bekannt. So ist aus DE-C-21 36 396 bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Gasphasenoxidation erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus etwa 75 Gew.-% Diphenylether und etwa 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. DE-A-24 49 780 beschreibt das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption. Neben dieser Absorption des die Acrylsäure enthaltenen Reaktionsprodukts in ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere Verfahren eine Totalkondensation von Acrylsäure und des weiterhin bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wäßrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem Azeotropmittel (vgl. z. B. DE-C-34 29 391 und JP-A-1 124 766) oder über ein Extraktionsverfahren (vgl. z. B. DE-A-21 64 767 und JP-A-5 81 40-039) weiter aufgearbeitet werden kann. In EP-A-0 551 111 wird das mittels Gasphasenoxidation hergestellte, acrylsäurehaltige Gemisch mit Wasser in einem Absorptionsturm in Berührung gebracht und die erhaltene wäßrige Lösung in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das mit polaren Leichtsiedern wie Wasser oder Essigsäure ein Azeotrop bildet, destilliert. Daneben ist aus DE-C-23 23 328 die Abtrennung von Acrylsäure aus einer wäßrigen Butanolacrylsäure-Veresterungsablauge durch Extraktion mit einem speziellen Gemisch organischer Lösungsmittel bekannt. Nachteilig bei den hier beschriebenen Verfahren ist, daß zur Extraktion oder Absorption ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, das in einer weiteren Verfahrensstufe, wie eine Rektifikation, bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt werden muß.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen, das die Auftrennung eines heißen Gasgemisches mit einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten, wie es z. B. bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrylsäure entsteht, in seine Komponenten bei möglichst hoher Reinheit der Komponenten mit möglichst wenig Verfahrensstufen ermöglicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein heißes Gasgemisch mit einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten fraktioniert kondensiert werden kann, in dem man es von unten in eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten führt und die kondensierbaren Komponenten durch

Kühlung auskondensiert. Hierbei werden die kondensierbaren Komponenten des Gasgemisches, z. B. Acrylsäure aus einem bei der Gasphasenoxidation entstehenden Reaktionsgasgemisch, in hoher Reinheit erhalten.

Somit betrifft die Erfindung ein Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines heißen Gasgemisches, das wenigstens zwei kondensierbare Komponenten und einen hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Gasgemisch durch eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten führt und die kondensierbaren Komponenten durch Kühlung auskondensiert. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das heiße Gasgemisch eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion, von denen jede wiederum eine oder mehrere Komponenten enthält, wie es z. B. bei dem bei der Acrylsäureherstellung durch katalytische Gasphasenoxidation entstehenden heißen Reaktionsproduktgasgemisch der Fall ist. Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, den Unteransprüchen, der Figur und dem Beispiel. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer Kolonne mit trennwirksamen Einbauten zur fraktionierten Kondensation von heißen Gasgemischen mit einem hohen Anteil an nicht kondensierbaren Komponenten.

Die einzige Figur zeigt schematisch eine Kolonne, die bevorzugt zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Kolonnen unterliegen keiner besonderen Beschränkung. Grundsätzlich eignen sich alle Kolonnen mit trennwirksamen Einbauten. Als Kolonneneinbauten kommen alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt. Die Kolonne umfaßt wenigstens eine Kühlvorrichtung. Hierfür eignen sich alle Wärmeüberträger oder Wärmetauscher, bei denen die bei der Kondensation frei werdende Wärme indirekt (extern) abgeführt wird. Hierfür können alle gängigen Apparate eingesetzt werden, wobei Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler bevorzugt sind. Geeignete Kühlmedien sind bei einem Luftkühler entsprechend Luft und bei anderen Kühlvorrichtungen Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser. Ist nur eine Kühlvorrichtung vorgesehen, so wird diese am Kopf der Kolonne eingebaut, in dem die Leichtsiederfraktion auskondensiert wird. Der Fachmann kann in Abhängigkeit von der gewünschten Reinheit der kondensierten Fraktionen und damit der Komponenten die Anzahl der erforderlichen Kühlvorrichtungen leicht bestimmen, wobei die Reinheit der kondensierten Komponenten im wesentlichen durch die installierte Trennleistung der Kolonne, d. h. die Kolonnenhöhe und die über das zu kondensierende Gasgemisch eingetragene Energie bestimmt wird. Zweckmäßigerweise werden bei Vorhandensein mehrerer Kühlvorrichtungen diese in verschiedenen Abschnitten der Kolonne eingebaut. Z. B. können bei einem heißen Gasgemisch, das neben dem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion enthält, eine Kühlvorrichtung im unteren Abschnitt der Kolonne zur Auskondensation der Schwersiederfraktion und eine Kühlvorrichtung am Kopf der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiederfraktion vorgesehen sein. Die kondensierten Fraktionen werden an den jeweiligen Abschnitten in der Kolonne über Seitenabzüge abgeführt. In Abhängigkeit von der Anzahl der Komponenten in der Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion können jeweils auch mehrere Seitenabzüge vorgesehen sein. Die über die Seitenabzüge abgezogenen Fraktionen können dann weite-

ren Reinigungsstufen unterzogen werden, z. B. destillativen oder extraktiven Trennverfahren oder einer Kristallisation, je nach gewünschter Reinheit der Komponenten. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind ein Schwertsiederabzug, ein Leichtsiederabzug und 0, 1 oder 2 Mittelsiederabzüge vorgesehen. Der in der Kolonne vorliegende Druck hängt von der Menge an nicht kondensierbaren Komponenten ab und beträgt vorzugsweise 0,5–5 bar Absolutdruck, insbesondere 0,8–3 bar Absolutdruck. Die genauen Betriebsbedingungen für die Kolonne, wie Temperatur- und Druckführung, Schaltung und Anordnung der Kühlvorrichtung(en), Anordnung der Seitenabzüge zum Abziehen der gewünschten Fraktionen, Wahl der Kolonnenhöhe und des Kolonnendurchmessers, Anzahl und Abstand der trennwirksamen Einbauten/Böden in der Kolonne oder Art der trennwirksamen Kolonneneinbauten, können vom Fachmann im Rahmen fachüblicher Versuche in Abhängigkeit von der Trennaufgabe ermittelt werden.

Als Gasgemische sind alle heißen Gasgemische einsetzbar, die wenigstens zwei kondensierbare Komponenten und einen hohen Anteil wenigstens einer nicht kondensierbaren Komponente enthalten und keine ausgeprägte Azeotropbildung zeigen. D.h. Azeotrope sind dann noch geeignet, wenn die Zusammensetzung des Azeotropengemisches sehr weit nach einer Seite verschoben ist. Erfindungsgemäß fallen unter den Begriff "kondensierbare Komponenten" alle Komponenten oder Verbindungen, deren Siedepunkt nicht niedriger als  $-40^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck (1 bar) liegt, vorzugsweise nicht niedriger als  $-30^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck (1 bar), insbesondere nicht niedriger als  $-20^{\circ}\text{C}$  bei Normaldruck (1 bar). Vorteilhafterweise liegt die Temperatur des heißen, zu kondensierenden Gasgemisches zwischen 20 und  $450^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen 100 und  $350^{\circ}\text{C}$  und am meisten bevorzugt zwischen 150 und  $300^{\circ}\text{C}$ . Der Anteil an nicht kondensierbarer/en Komponente(n) liegt vorteilhafterweise zwischen 20 und 100 Gew.-%, insbesondere zwischen 50 und 95 Gew.-%, am meisten bevorzugt zwischen 70 und 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% heißes Gasgemisch. Das Gasgemisch enthält in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung neben nicht kondensierbarer(n) Komponente(n) eine Schwertsieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion, von denen jede wiederum eine oder mehrere Komponenten enthält. Die Begriffe Schwertsieder- und Leichtsiederfraktionen sind vorliegend auf das gewünschte Produkt, das in der Mittelsiederfraktion erscheint, bezogen und bezeichnen die Fraktionen, die einen niedrigeren bzw. höheren Siedepunkt bzw. Siedebereich haben als die Mittelsiederfraktion, wobei diese um wenigstens 5 bis  $10^{\circ}\text{C}$  vom Siedebereich/-punkt der Mittelsiederfraktion abweichen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das heiße Gasgemisch vor der Auskondensation direkt oder indirekt (extern) abgekühlt. Dies kann über indirekte Kühlung, z. B. Gaskühler, aber auch über direkte Kühlung mit einem kaltenden schwertsiedenden Hilfsstoff, z. B. hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, oder bevorzugter Weise mit der aus dem Gasgemisch kondensierten Schwertsiederfraktion erfolgen. Bei dem Hilfsstoff ist jedoch nachteilig, daß dieser wieder aufgearbeitet werden muß. Apparativ kann die Abkühlung getrennt von der Kolonne in einem eigenen Apparat, z. B. einem Gaskühler, einem Quench oder einem Flashtopf, oder im Sumpfbereich der Kolonne integriert (mit oder ohne Kolonneneinbauten) erfolgen. Bei der Abkühlung wird das heiße Gasgemisch auf 50 bis zu  $300^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 70 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , jeweils unterhalb des Siedepunkts der schwerst siedenden Komponente abgekühlt.

Ein besonders geeignetes heißes Gasgemisch ist das Reaktionsgasgemisch, wie es bei der katalytischen Gasphasenoxidation von  $\text{C}_3$ - bzw.  $\text{C}_4$ -Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen

und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure nach bekannten Verfahren entsteht. Besonders vorteilhaft wird Propen, Propan, Acrolein, tert.-Butanol, Isobuten, Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether eingesetzt. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche verwendbar, aus denen sich die eigentliche  $\text{C}_3$ -/ $\text{C}_4$ - Ausgangsverbindung erst während der Gasphasenoxidation intermediär bildet. Beispielhaft genannt seien für die Herstellung der Methacrylsäure Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether. Sowohl Acrylsäure als auch Methacrylsäure können direkt aus Propan bzw. Isobutan hergestellt werden. Bei Einsatz von Propan als Ausgangsstoff kann dieses nach bekannten Verfahren durch katalytische Oxidehydrierung (z. B. nach US-A-5 510 558), homogene Oxidehydrierung (z. B. nach CN-A-1 105 352) oder katalytische Dehydrierung (z. B. nach EP-A-0 253 409) zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70% Propen und 30% Propan) oder Crackerpropen (95% Propen und 5% Propan). Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemisches zur Herstellung von Acrylsäure wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktant. Ebenso wie Propan kann auch Isobutan als Reaktant wirken und beide können z. B. gemäß EP-B-0 608 838 direkt zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure umgesetzt werden. Bei der Herstellung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure werden in der Regel die Ausgangsgase mit inerten Gasen wie Stickstoff,  $\text{CO}_2$ , gesättigten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis  $450^{\circ}\text{C}$ ) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische (z. B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure umgewandelt (vgl. z. B. DE-A-44 05 059, EP-A-0 253 409, EP-A-0 092 097 und DE-A-44 31 949). Diese Umsetzungen werden beispielsweise einstufig oder mehrstufig durchgeführt. Besonders geeignete Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure sind solche, die von Methacrolein ausgehen, insbesondere wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, Isobutan oder Isobuten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß EP-B-0 092 097 und EP-B-0 058 927 erzeugt wird. Das entstehende Reaktionsgasgemisch enthält neben der gewünschten Säure Nebenkomponenten wie nicht umgesetztes Acrolein bzw. Methacrolein und/oder Propen bzw. Isobuten, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid. Üblicherweise enthält das Reaktionsgasgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen bzw. Isobuten und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein bzw. Methacrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50–90 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 90 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Verdünnungsgas, enthalten. Somit enthält ein solches Gasgemisch neben der Zielkomponente Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, die als Mittelsiederfraktion kondensiert, weitere Verbindungen im Schwertsieder- und Leichtsiederbereich. Zweckmäßigerweise wird die fraktionierte Kondensation dann dergestalt durchgeführt, daß in

der Kolonne zwei Kühlvorrichtungen vorgesehen sind, eine im unteren Bereich der Kolonne zur Auskondensation der schwersiedenden Komponenten und eine im oberen Bereich der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiederfraktion.

Vorteilhafterweise wird das Verfahren bei Vorhandensein einer Schwersiederfraktion, einer Mittelsiederfraktion, einer Leichtsiederfraktion und nicht kondensierbarer Komponente(n) so durchgeführt wie es in der Figur gezeigt ist und wie es im folgenden beschrieben ist, wobei sich die Kolonne in verschiedene Abschnitte untergliedern läßt, in denen unterschiedliche verfahrenstechnische Aufgaben gelöst werden. Die Bezugsziffern in der Figur bezeichnen hierbei die einzelnen Abschnitte in der Kolonne (I.a bis I.f) bzw. separate Abschnitte/Apparate von der Kolonne (I.a), Zu- und Ableitungen (1-11) sowie die Kühlkreise II und III.

#### I.a Sumpfbereich

##### Abkühlung des heißen Gasgemisches

Im Sumpfbereich I.a wird das heiße Gasgemisch eingeleitet und abgekühlt. Dies kann über indirekte Kühlung, z. B. Wärmetauscher, oder direkte Kühlung mit im nächsten Abschnitt der Kolonne kondensierter Schwersiederfraktion als Kühlmedium erfolgen. Das Abkühlen kann statt im Sumpfbereich der Kolonne auch analog getrennt von der Kolonne in einem separaten Apparat I.a erfolgen, wie es in der Figur gezeigt ist. In diesem Fall wird das heiße, zu kondensierende Gasgemisch aus Leitung 1 in einem Quench bzw. Vorquench I.a abgekühlt und über Leitung 2 dem Sumpfbereich I.a der Kolonne zugeführt. Über Leitung 3 wird das Kühlmedium (kondensierte Schwersiederfraktion) zur Kühlung des heißen Gasgemisches in den Quench bzw. Vorquench zurückgeführt. Wird die Kühlung mit einem schwersiedenden Hilfsstoff bzw. mit der Schwersiederfraktion aus Bereich I.b. durchgeführt, kann ein Teil des Stromes, üblicherweise weniger als 1 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat im Seitenabzug, aus dem Prozeß ausgeschleust werden.

#### I.b Kühlkreis II

##### Kondensation der Schwersiederfraktion

Im Kolonnenabschnitt I.b wird die Kondensationswärme extern über Kühlkreis II mittels eines Wärmetauschers mit z. B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Schwersiederfraktion über Leitung 4 aus der Kolonne abgeführt wird, gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Schwersiederfraktion über Leitung 5 der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil, üblicherweise weniger als 1 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat im Seitenabzug, über Leitung 6 ausgeschleust wird. Die rückgeführte, kondensierte Schwersiederfraktion wird im Gegenstrom zum aufsteigenden Gas geführt. In Abhängigkeit von der Trennaufgabe besteht auch die Möglichkeit, die Abschnitte I.a und I.b der Kolonne, d. h. die Abkühlung des Reaktionsgases und die Kondensation einer Schwersiederfraktion, apparativ zu vereinigen (nicht gezeigt), so daß die genannten Vorgänge gleichzeitig durchgeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit statt des externen Kühlkreises II eine direkte Kühlung vorzusehen (nicht gezeigt), bei der ein schwersiedender Hilfsstoff zur Abkühlung eingespritzt wird, der wiederum im Kreis geführt oder extern aufgearbeitet wird.

#### I.c Kühlkreis II → Seitenabzug

##### Schwersiederanreicherung

Im Kolonnenabschnitt I.c zwischen Kolonnenabschnitt I.b (Kühlkreis II) und I.d (Seitenabzug) erfolgt zum Kühlkreis II hin eine destillative Anreicherung und Auskondensation der Schwersiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom.

#### I.d Seitenabzug

##### Abziehen der Mittelsiederfraktion

Über Seitenabzug 7 im Kolonnenabschnitt I.d. werden gewünschte Zielkomponenten wie Acrylsäure bzw. Methacrylsäure abgeführt. Im Grenzfall einer einstufigen Kondensation wird im Bereich des Seitenabzugs 7 die Mittelsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasgemisch auskondensiert.

#### I.e Seitenabzug → Kühlkreis III

##### Mittelsiederanreicherung

Im Kolonnenabschnitt I.e zwischen Kolonnenabschnitt I.d (Seitenabzug 7) und I.f (Kühlkreis III) erfolgt die destillative Anreicherung der Mittelsiederfraktion aus dem im Gasgemisch nach oben geführten Gasstrom, wobei die Mittelsiederfraktion zum Seitenabzug (Bereich I.d) hin angereichert wird. Es besteht auch die Möglichkeit, apparativ die Abschnitte I.d und I.e der Kolonne zu einem Abschnitt zusammenzufassen (nicht gezeigt). Zweckmäßigerweise wird in diesem Fall in Abschnitt I.d der Kolonne ein Fangboden eingebaut, um die Flüssigkeit aus der Kolonne abzuführen.

#### I.f Kühlkreis III

##### Kondensation der Leichtsiederfraktion

Im Kolonnenabschnitt I.f des externen Kühlkreises III erfolgt die Kondensation der Leichtsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom. Analog zu Kühlkreis II wird die Kondensationswärme extern über Kühlkreis III mittels eines Wärmetauschers mit z. B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Leichtsiederfraktion über Leitung 8 abgezogen wird, gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Leichtsiederfraktion über Leitung 9 der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil über Leitung 10 ausgeschleust wird. Die nicht kondensierten Gase werden vom Kopf der Kolonne über Leitung 11 abgezogen, wobei ggf. der Gasstrom noch überhitzt werden kann, um eine weitere Kondensation im Brüdenrohr zu vermeiden.

Die in der Figur schematisch gezeigte Kolonne eignet sich besonders gut zur fraktionierten Kondensation eines oben genannten Reaktionsgasgemisches wie es bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure entsteht. In diesem Fall wird zur Vermeidung einer Polymerisation vorteilhafterweise an einer oder mehreren, vom Fachmann leicht zu ermittelnden Stellen in der Kolonne ein Stabilisator zugegeben, insbesondere Phenothiazin oder ein anderer, in EP-A-0 765 856 offenbarter Stabilisator. Von der Kolonne wird über Seitenabzug 7 das Zielprodukt, die Acrylsäure, bzw. Methacrylsäure, in einer hohen Reinheit von über 95 Gew.-%, insbesondere über 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das im Seitenabzug abgezogene Kondensat, abgenommen. Die nicht kondensierbaren Kom-

Tabelle 1

ponenten, bei denen es sich vorzugsweise um Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan, Propan und Propen, handelt, werden vom Kopf der Kolonne über Leitung 11 abgezogen. Die im Abschnitt I.b auskondensierte Schwersiederfraktion, die überwiegend Maleinsäureanhydrid, Benzoesäure, Stabilisatoren wie Phenothiazin oder andere, in EP-A-0 765 856 offenbarte Stabilisatoren, monomere und oligomere Acrylsäure enthält, wird über Leitung 6 ausgeschleust, während die auskondensierte Leichtsiederfraktion, die überwiegend Wasser, Essigsäure und Formaldehyd enthält, über Leitung 10 abgezogen wird.

Anders als die bisherigen Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure, die die Verwendung eines Absorptions- oder Extraktionsmittels erfordern, ist erfindungsgemäß eine Abtrennung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in hoher Reinheit dadurch möglich, daß man die heißen Reaktionsgase aus der katalytischen Gasphasenoxidation von unten in eine Absorptionskolonne führt und in sich selber aufsteigen läßt, ohne ein externes Absorptionsmittel im Gegenstrom zu führen. Die aufsteigenden Gase kühlen ab, die kondensierbaren Bestandteile kondensieren und bilden quasi ein absteigendes "internes Absorptionsmittel". Damit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in hoher Reinheit ohne externes Absorptions- oder Extraktionsmittel. Weiterhin ermöglicht das Verfahren eine optimale Nutzung der Wärmeenergie, die in den heißen Reaktionsgasen aus der katalytischen Gasphasenoxidation enthalten ist. Darüberhinaus können die über Kopf abgezogenen, nicht kondensierbaren Komponenten als Verdünnungs- oder Kreisgas in die Stufe zur Herstellung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure zurückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht in nur einer Verfahrensstufe nicht nur eine Auftrennung eines heißen Gasgemisches in kondensierbaren Anteil und nicht kondensierbaren Anteil, sondern gleichzeitig eine Auftrennung des kondensierbaren Anteils in bei verschiedenen Siedepunkten bzw. Siedebereichen siedende Fraktionen und damit eine hohe Reinheit der verschiedenen Komponenten. Wie gesagt, bilden die kondensierten Komponenten quasi ein absteigendes "internes Absorptionsmittel", weshalb man das erfindungsgemäße Verfahren vereinfacht als vorteilhafte Kombination von Rektifikation und Absorption ansehen kann. Besonders überraschend ist, daß diese hohe Reinheit der Komponenten ohne Verwendung eines Hilfsstoffes möglich ist. In optimaler Weise nutzt das erfindungsgemäße Verfahren die Wärmeenergie von Gasgemischen aus Reaktionen, bei denen heiße Gasgemische entstehen. Von herkömmlichen Destillations-, Rektifikations- und Kondensationsverfahren unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren darin, daß bei einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten gearbeitet wird. Üblicherweise beträgt bei den oben genannten herkömmlichen Verfahren der Anteil nicht kondensierbarer Komponenten weniger als 5%. Damit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine besonders wirtschaftliche Auftrennung eines heißen Gasgemisches mit einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten in dessen kondensierbare Komponenten in einer einzigen Verfahrensstufe. Besonders vorteilhaft ist, daß die gewünschten Komponenten in hoher Reinheit erhalten werden können. Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels erläutert, das eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt.

## Beispiel

Aus einer katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrylsäure wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung (Tabelle 1) mit einer Temperatur von 270°C erhalten:

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	4,4
Formaldehyd	0,2
Essigsäure	0,4
Acrylsäure	10,1
Maleinsäureanhydrid	0,07
Benzoesäure	0,02
Acrolein	0,1
Phthalsäureanhydrid	0,01
Propionsäure	0,002
Maleinsäure	0,0
Allylacrylat	0,001
Benzaldehyd	0,001
Furfural	0,001
Phenothiazin	0,0
Stickstoff	Rest (76,545)
Sauerstoff	3,6
Kohlenoxid	0,75
Kohlendioxid	2,6
Propen	0,5
Propan	0,7

Das Gemisch (3040 g/h) wurde von unten in eine Kolonne eingeführt, die schematisch im wesentlichen wie die in der Figur gezeigte Kolonne ausgebildet ist. Es wurde eine Kolonne mit Glockenböden verwendet. Die Kolonne war 2,6 m hoch und hatte einen Durchmesser von 8 cm. Die Anzahl der Böden betrug 27. Die Temperatur im Kolonnensumpf betrug 120°C. Die Kondensationswärme wurde über Wärmeüberträger an den Böden 1 und 27 abgeführt. Am Kopf der Kolonne wurde kontinuierlich Phenothiazin als Stabilisator zugegeben.

Vom Kolonnensumpf wurde eine Schwersiederfraktion der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung von 1 g/h bei 120°C ausgeschleust:

Tabelle 2

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	0,6
Formaldehyd	0,002
Essigsäure	0,403
Acrylsäure	40
Maleinsäureanhydrid	0,9
Benzoesäure	9,0
Acrolein	0,006
Phthalsäureanhydrid	3,6
Propionsäure	0,008
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0,002
Benzaldehyd	0,006
Furfural	0,009
Phenothiazin	Rest (45,464)
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Am Boden 3 wurde über Seitenabzug folgende Mittelsiederfraktion (Tabelle 3) von 350 g/h bei 93°C aus der Kolonne abgezogen:

Tabelle 3

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	1,1
Formaldehyd	0,004
Essigsäure	1,0
Acrylsäure	Rest (96,914)
Maleinsäureanhydrid	0,6
Benzoessäure	0,2
Acrolein	0,008
Phthalsäureanhydrid	0,1
Propionsäure	0,02
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0,01
Benzaldehyd	0,004
Furfural	0,01
Phenothiazin	0,03
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Am Boden 27 wurde folgende Leichtsiederfraktion (Tabelle 4) von 90 g/h bei 34°C abgenommen:

Tabelle 4

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	Rest (87,69)
Formaldehyd	0,08
Essigsäure	8,2
Acrylsäure	4,0
Maleinsäureanhydrid	0
Benzoessäure	0
Acrolein	0,03
Phthalsäureanhydrid	0
Propionsäure	0
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0
Benzaldehyd	0
Furfural	0
Phenothiazin	0
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Die nicht kondensierbaren Komponenten (Abgas) wurden über Kopf abgeführt. Ihre Zusammensetzung war bei 2640 g/h und 25°C wie folgt:

Tabelle 5

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	2,0
Formaldehyd	0,2
Essigsäure	0,09
Acrylsäure	0,03
Maleinsäureanhydrid	0
Benzoessäure	0
Acrolein	0,1

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Phthalsäureanhydrid	0
Propionsäure	0
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0
Benzaldehyd	0
Furfural	0
Phenothiazin	0
Stickstoff	Rest (88,18)
Sauerstoff	4,1
Kohlenoxid	0,9
Kohlendioxid	3,0
Propen	0,6
Propan	0,8

Wie aus dem Vergleich von Tabelle 3 mit den übrigen Tabellen ersichtlich ist, wird durch den Einsatz einer Kolonne zur Kondensation Acrylsäure hoher Reinheit sowie eine gute Auftrennung der weiteren Komponenten erhalten.

## Patentansprüche

- Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines heißen Gasgemisches, das wenigstens zwei kondensierbare Komponenten und einen hohen Anteil wenigstens einer nicht kondensierbaren Komponente enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Gasgemisch durch eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten führt und die kondensierbaren Komponenten durch Kühlung auskondensiert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein heißes Gasgemisch mit einer Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion kondensiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß jede der Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktionen eine oder mehrere Komponenten enthält.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein heißes Gasgemisch mit zwischen 20 und 100 Gew.-% nicht kondensierbaren Komponenten bezogen auf 100 Gew.-% Gasgemisch kondensiert wird.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein heißes Gasgemisch mit einer Temperatur zwischen 100 und 350°C kondensiert wird.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als heißes Gasgemisch ein Reaktionsgas kondensiert wird, wie es bei der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen, und/oder -Alkalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure entsteht.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kolonne mit einer oder mehreren Kühlvorrichtungen verwendet wird.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als trennwirksame Kolonneneinbauten Packungen, Füllkörper und/oder Böden verwendet werden.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße Gasgemisch vor der Auskondensation abgekühlt wird.
- Verwendung einer Kolonne mit trennwirksamen Einbauten zur fraktionierten Kondensation von heißen Gasgemischen mit einem hohen Anteil an nicht kon-

densierbaren Komponenten.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

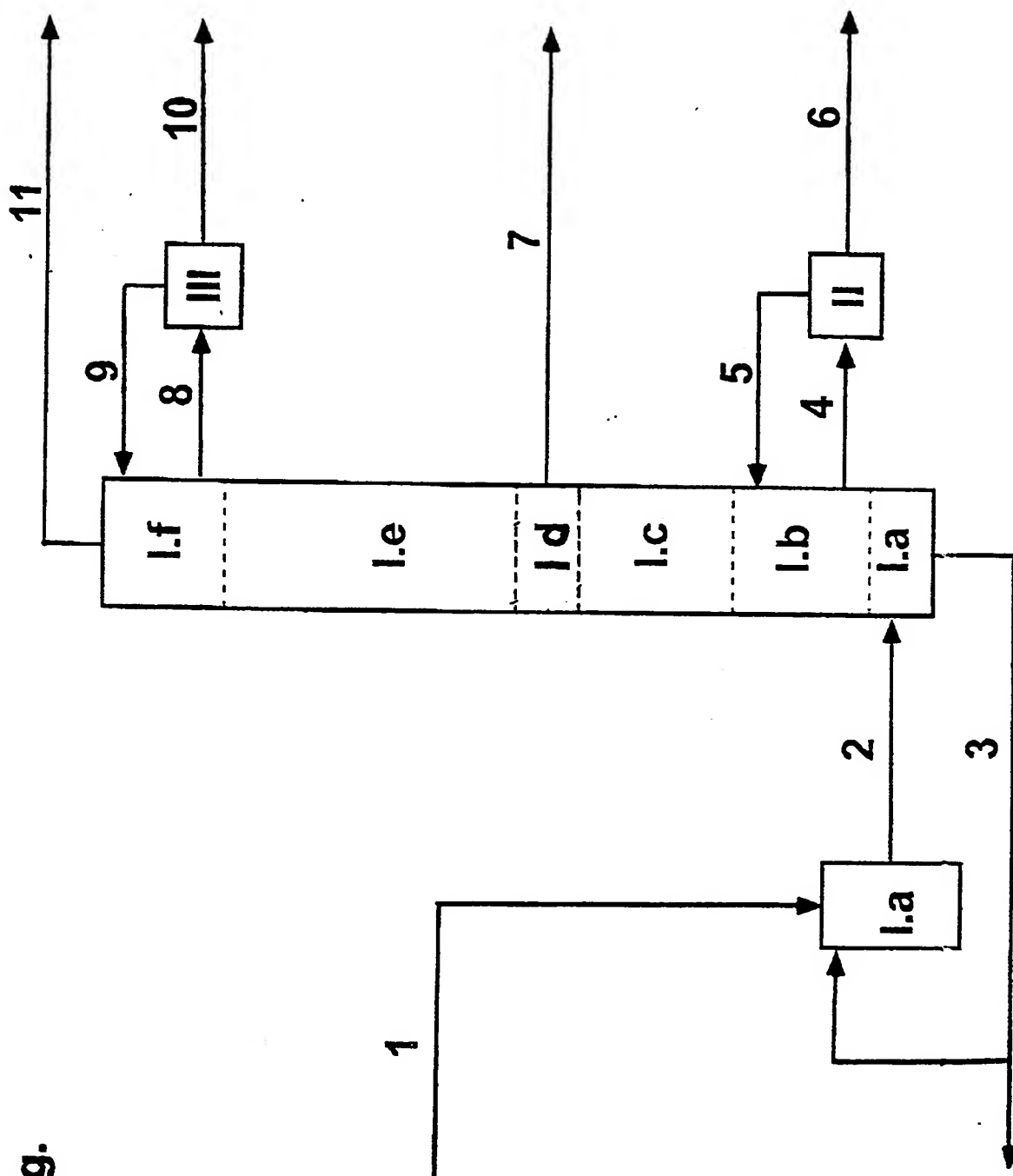


Fig. 1



NAE19960821 G/MK/lu

Fractional condensation of a  
hot gas mixture having a high proportion  
of uncondensable components

The present invention relates to a process for fractional condensation of a hot gas mixture comprising at least two condensable components and a high proportion of uncondensable components.

Hot gas mixtures comprising a high proportion of uncondensable components alongside condensable components are formed, for example, in the production of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas phase oxidation. In this process, propene is reacted with molecular oxygen over solid catalysts at between 200 and 400°C in a single stage or two stages via acrolein (cf. eg. DE-A-1 962 431, DE-A-2 943 707, DE-C-1 205 502, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-2 251 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 and EP-A-0 293 224). The catalysts used are oxidic multi-component catalysts based, for example, on oxides of molybdenum, bismuth and iron (in stage 1) or molybdenum and vanadium (in stage 2). The resulting hot reaction gas mixture includes a high proportion of uncondensable components such as nitrogen or oxygen as well as the (condensable) acrylic acid and condensable cocomponents.

Numerous processes are known to recover the acrylic acid. For instance, DE-C-2 136 396 discloses removing the acrylic acid from the reaction gases obtained by catalytic gas phase oxidation by countercurrent absorption with a mixture of about 75 % by weight of diphenyl ether and about 25 % by weight of biphenyl. DE-A-2 449 780 describes cooling the hot reaction gas by partial evapora-

tion of the solvent in a direct condenser (quench) prior to the countercurrent absorption. In addition to this absorption into a high boiling solvent mixture of the reaction product comprising acrylic acid, other processes envisage the total condensation of acrylic acid and of the water of reaction formed in the course of the catalytic oxidation. This gives rise to an aqueous acrylic acid solution which can be further worked up via distillation with an azeotrope (cf. eg. DE-C-3 429 391 and JP-A-1 124 766) or via an extraction process (cf. eg. DE-A-2 164 767 and JP-A-5 81 40-039). In EP-A-0 551 111, the acrylic acid mixture produced by gas phase oxidation is contacted with water in an absorption tower and the resulting aqueous solution is distilled in the presence of a solvent that forms azeotrope with polar low boilers such as water or acetic acid. Further, DE-C-2 323 328 discloses removing acrylic acid from an aqueous butanol/acrylic acid esterification waste liquor by extraction with a specific mixture of organic solvents. The processes described have the disadvantage of employing for the extraction or absorption an organic solvent which has to be removed again in a further operation, such as a rectification, under high thermal stress.

It is an object of the present invention to create a process for separating a hot gas mixture having a high proportion of uncondensable components, as obtained, for example, in the catalytic gas phase oxidation to acrylic acid, into its components with very high purity of the components and with the minimum number of steps.

We have found that this object is achieved and that, surprisingly, a hot gas mixture having a high proportion of uncondensable components can be fractionally condensed by passing it upwardly into a column having separatory internals and condensing out the condensable components by cooling. The condensable components of the gas mixture,

for example acrylic acid from a reaction gas mixture produced in the gas phase oxidation process, are obtained in high purity.

The present invention accordingly provides a process for fractional condensation of a hot gas mixture comprising at least two condensable components and a high proportion of uncondensable components by passing the gas mixture through a column having separatory internals and condensing out the condensable components by cooling. In a preferred embodiment, the hot gas mixture has a high boilers fraction, a medium boilers fraction and a low boilers fraction, of which each in turn comprises one or more components, as is the case, for example, with the hot reaction production gas mixture produced in the production of acrylic acid by catalytic gas phase oxidation. Further preferred embodiments of the invention will be apparent from the description which follows, the subclaims, the figure and the example. The invention further provides for the use of a column having separatory internals for fractional condensation of hot gas mixtures having a high proportion of uncondensable components.

The sole figure is a schematic depiction of a preferred column for carrying out the process of the invention.

The columns which can be used for the process of the invention are not subject to any special restrictions. Any column having separatory internals is suitable in principle. Suitable column internals include all commonly used internals, especially trays, ordered packings and/or random packings. Preferred trays are bubblecap trays, sieve trays, valve trays and/or dual-flow trays. The column comprises at least one cooling means. Suitable cooling means include all heat transferors or heat exchangers in which the heat released in the course of the condensation is removed indirectly (externally). Any apparatus commonly employed for this purpose can be used, and tube bundle

heat exchangers, plate heat exchangers and air coolers are preferred. Suitable cooling media are air in the case of an air cooler and cooling liquids, especially water, in the case of other cooling means. If only one cooling means is provided, it is installed at the top of the column in which the low boilers fraction is condensed out. One of ordinary skill in the art is easily able to determine the number of cooling means required as a function of the purity desired for the condensed fractions and hence of the components, the purity of the condensed components being essentially determined by the installed separating performance of the column, ie. the column height, and the energy carried in via the gas mixture to be condensed. Advantageously, if a plurality of cooling means are present, they are installed in different sections of the column. For example, in the case of a hot gas mixture comprising a high boilers fraction, a medium boilers fraction and a low boilers fraction as well as the high proportion of uncondensable components, a cooling means can be provided in the lower section of the column to condense out the high boilers fraction and a cooling means can be provided at the top of the column to condense out the low boilers fraction. The condensed fractions are taken off at the respective sections in the column via sidestream take-off. Depending on the number of components in the high boilers, medium boilers and low boilers fractions, there may also be provided a plurality of sidestream takeoffs for each fraction. The fractions taken off via the sidestream takeoffs can then be subjected to further purifying steps, for example distillative or extractive separating processes or a crystallization, depending on the purity desired for the components. In a preferred embodiment of the invention, there is one high boilers takeoff, one low boilers takeoff and there are 0, 1 or 2 medium boilers takeoffs. The pressure in the column depends on the amount of uncondensable components and is preferably 0.5 - 5 bar

absolute, especially 0.8 - 3 bar absolute. The exact operating conditions for the column, such as temperature and pressure profile, interconnection and disposition of the cooling means, disposition of the sidestream takeoffs to take off the desired fractions, choice of column height and of column diameter, number and spacing of separatory internals/trays in the column or type of separatory column internals, can be determined by one of ordinary skill in the art as part of the customary design engineering to meet the separating objectives.

The gas mixture used can be any hot gas mixture comprising at least two condensable components and a high proportion of at least one uncondensable component and not exhibiting any pronounced azeotrope formation. That is, azeotropes are suitable when the composition of the azeotropic mixture is shifted very far to one side. For the purposes of the present invention, the term "condensable components" covers any components or compounds whose boiling point is not lower than -40°C at atmospheric pressure (1 bar), preferably not less than -30°C at atmospheric pressure (1 bar), especially not lower than -20°C at atmospheric pressure (1 bar). The temperature of the hot gas mixture to be condensed is advantageously within the range from 20 to 450°C, especially within the range from 100 to 350°C, and most preferably within the range from 150 to 300°C. The proportion of uncondensables is advantageously within the range from 20 to 100 % by weight, especially within the range from 50 to 95 % by weight, most preferably within the range from 70 to 90 % by weight, each percentage being based on 100 % by weight of hot gas mixture. In a preferred embodiment of the invention, the gas mixture, in addition to one or more uncondensable components, includes a high boilers fraction, a medium boilers fraction and a low boilers fraction, each of which in turn comprises one or more components. The terms high boilers and low boilers

are herein defined in relation to the desired product which appears in the medium boilers fraction, and designate the fractions which have a lower or higher boiling point or boiling range, respectively, than the medium boilers fraction, said boiling points or ranges differing from the boiling range/point of the medium boilers fraction by not less than from 5 to 10°C.

In a preferred embodiment, the hot gas mixture is cooled down directly or indirectly (externally) prior to the condensing out. This can be accomplished via indirect cooling, eg. gas coolers, but also via direct cooling with a cold high boiling assistant, for example high boiling hydrocarbons, but preferably with the high boilers fraction condensed out of the gas mixture. However, an assistant has the disadvantage that it has to be worked up again. In apparatus terms, the cooling can take place away from the column in a separate apparatus, for example a gas cooler, a quench or a flash dry, or integrated in the bottom of the column (with or without column internals). Cooling lowers the temperature of the hot gas mixture to 50-300°C, especially 70-200°C, below the boiling point of the highest boiling component.

A particularly suitable hot gas mixture is the reaction gas mixture produced in the catalytic gas phase oxidation of C<sub>3</sub>- and C<sub>4</sub>-alkanes, -alkenes, -alkanols and/or -aldehydes and/or precursors thereof to acrylic acid and methacrylic acid, respectively, according to known processes. It is particularly advantageous to use propene, propane, acrolein, tert-butanol, isobutene, isobutane, isobutyraldehyde, methacrolein, isobutyric acid or methyl tert-butyl ether. However, suitable starting compounds further include those from which the actual C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> starting compound is formed as an intermediate during the gas phase oxidation. Examples which may be mentioned here are isobutyric acid and methyl tert-butyl ether for the production of

methacrylic acid. Both acrylic acid and methacrylic acid can be produced directly from propane and isobutane, respectively. When propane is used as starting material, it can be converted into a propene/propane mixture according to known processes by catalytic oxydehydrogenation (according to US-A-5 510 558, for example), homogeneous oxydehydrogenation (according to CN-A-1 105 352, for example) or catalytic dehydrogenation according to EP-A-0 253 409, for example). Suitable propene/propane mixtures are further refinery propene (70 % of propene and 30 % of propane) or cracker propene (95 % of propene and 5 % of propane). When a propene/propane mixture is used to produce acrylic acid, propane acts as diluent and/or reactant. Like propane, isobutane can also act as reactant, both can be converted directly, for example as described in EP-B-0 608 838, into acrylic acid and methacrylic acid respectively. In the production of acrylic acid and methacrylic acid, the starting gases are generally diluted with inert gases such as nitrogen, CO<sub>2</sub>, saturated C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-hydrocarbons and/or water vapor, passed over transition-metallic (eg. Mo-, V-, W- and/or Fe-containing) mixed oxide catalysts at elevated temperatures (customarily within the range from 200 to 450°C) and optionally elevated pressure in a mixture with oxygen and oxidatively converted into acrylic acid and methacrylic acid respectively (cf. eg. DE-A-4 405 059, EP-A-0 253 409, EP-A-0 092 097 and DE-A-4 431 949). These reactions are carried out, for example, as single-stage processes or as multi-stage processes. Particularly suitable processes for producing methacrylic acid are those which are based on methacrolein, especially when the methacrolein is produced by gas phase catalytic oxidation of tert-butanol, isobutane or isobutene or by reaction of formaldehyde with propionaldehyde as described in EP-B-0 092 097 and EP-B-0 058 927. The resulting reaction gas mixture, in addition to the desired acid, includes cocomponents such

as unconverted acrolein or methacrolein and/or propene or isobutene, water vapor, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, oxygen, acetic acid, propionic acid, formaldehyde, further aldehydes and maleic anhydride. The reaction gas mixture customarily includes, based on the total reaction gas mixture, from 1 to 30 % by weight of acrylic acid or methacrylic acid, from 0.05 to 1 % by weight of propene or isobutene and from 0.05 to 1 % by weight of acrolein or methacrolein, from 0.05 to 10 % by weight of oxygen, from 0.05 to 2 % by weight of acetic acid, from 0.01 to 2 % by weight of propionic acid, from 0.05 to 1 % by weight of formaldehyde, from 0.05 to 2 % by weight of aldehyde, from 0.01 to 0.5 % by weight of maleic anhydride and from 20 to 98 % by weight, preferably 50 - 90 % by weight, of inert diluents. The inert diluents present are in particular saturated  $C_1$ - $C_6$ -hydrocarbons, such as from 0 to 90 % by weight of methane and/or propane, as well as from 1 to 30 % by weight of water vapor, from 0.05 to 15 % by weight of carbon oxides and from 0 to 90 % by weight of nitrogen, each percentage being based on 100 % by weight of diluent. Thus, such a gas mixture, as well as the target component acrylic acid or methacrylic acid, which condenses as medium boilers fraction, will include further compounds in the high boilers and low boilers range. The fractional condensation is then advantageously carried out in such a way that the column is provided with two cooling means, one in the lower region of the column to condense out the high boiling components and one in the upper region of the column to condense out the low boilers fraction.

If a high boilers fraction, medium boilers fraction and a low boilers fraction and uncondensables are present, the process is advantageously carried out as shown in the figure and as will be described hereinafter, the column being dividable into different sections in which different



technical objectives are achieved. The reference numerals in the figure designate the individual sections in the column (I.a to I.f) or separate sections/apparatuses of the column (I.a), feed and discharge lines (1 -11) and also the cooling circuits II and III.

Ia. Bottom region:

Cooling the hot gas mixture

The hot gas mixture is introduced and cooled down in the bottom region I.a. This can be accomplished by indirect cooling, for example heat exchangers, or direct cooling with high boilers fraction condensed in the next section of the column as cooling medium. Alternatively to the bottom region of the column, the cooling can also take place away from the column in a separate apparatus I.a, as shown in the figure. In this case, the hot gas mixture to be condensed comes from line 1 and is cooled down in a quench or pre-quench I.a and passed via line 2 to the bottom region I.a of the column. Line 3 carries the cooling medium (condensed high boilers fraction) into the quench or prequench to cool the hot gas mixture. If the cooling is carried out with a high boiling assistant or with the high boilers fraction from region I.b., a portion of the stream, customarily less than 1 % by weight, based on 100 % by weight of condensate in the side-stream takeoff, can be removed from the process.

I.b Cooling circuit II:

Condensing the high boilers fraction

In column section I.b, the heat of condensation is removed externally via cooling circuit II using a heat exchanger and, for example, water as cooling medium by discharging condensed high boilers fraction from the column via line 4, cooling it and returning a portion of the cooled, condensed high boilers frac-

tion into the column via line 5, whereas the other portion, customarily less than 1 % by weight, based on 100 % by weight of condensate in the sidestream takeoff, is removed from the process via line 6. The returned, condensed high boilers fraction is passed countercurrently to the ascending gas. Depending on the separating objective, it is also possible to combine sections I.a and I.b of the column, ie. the cooling of the reaction gas and the condensation of the high boilers fraction, in a single apparatus (not depicted), so that the processes mentioned can be carried out simultaneously. It is also possible to provide, instead of the external circuit II, a direct cooling system (not depicted) in which a high boiling assistant is injected for cooling, this high boiling assistant being in turn recirculated or worked up externally.

I.c Cooling circuit II \$ sidestream takeoff:  
High boilers enrichment

The column section I.c between column section I.b (cooling circuit II) and I.d (sidestream takeoff) is where the high boilers fraction is distillatively enriched and condensed out of the countercurrently upwardly moving gas stream in the direction of cooling circuit II.

I.d Sidestream takeoff:  
Taking off the medium boilers fraction

Sidestream takeoff 7 in column section I.d. is where desired target components such as acrylic acid or methacrylic acid are removed. In the extreme case of a single-stage condensation, the region of the sidestream takeoff 7 is where the medium boilers fraction condenses out of the countercurrently upwardly moving gas mixture.

I.e Sidestream takeoff & cooling circuit III:  
Medium boilers enrichment

Column section I.e between column section I.d (side-stream takeoff 7) and I.f (cooling circuit III) is where the medium boilers fraction is distillatively enriched from the countercurrently upwardly moving gas stream in the direction of the sidestream takeoff (region I.d). It is also possible to combine sections I.d and I.e of the column into one section (not depicted). In this case it is advantageous to instal a collecting tray in section I.d of the column so as to withdraw liquid from the column.

I.f Cooling circuit III:  
Condensing the low boilers fraction

In column section I.f of the external cooling circuit III, the low boilers fraction is condensed from the countercurrently upwardly moving gas stream. The heat of condensation is removed externally, similarly to cooling circuit II, via cooling circuit III using a heat exchanger and, for example, water as cooling medium by discharging condensed low boilers fraction from the column via line 8, cooling it and returning a portion of the cooled, condensed low boilers fraction into the column via line 9, whereas the other portion is removed from the process via line 10.

The uncondensed gases are withdrawn from the column overhead via line 11, and, if desired, the gas stream may additionally be superheated in order that further condensation in the vapors pipe may be avoided.

The column shown in schematic depiction in the figure is particularly useful for fractional condensation of an abovementioned reaction gas mixture as obtained in the catalytic gas phase oxidation to acrylic acid or methacrylic acid. In this case, to avoid any polymerization,

it is advantageous to add, at one or more sites in the column which are readily determined by one of ordinary skill in the art, a stabilizer, especially phenothiazine or another stabilizer disclosed in EP-A-0 765 856. The target product, acrylic acid or methacrylic acid, is taken off from the column via sidestream takeoff 7 in a high purity of above 95 % by weight, especially above 97 % by weight, each percentage being based on the condensate taken off in the sidestream takeoff. The uncondensable components, which are preferably nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, oxygen, methane, propane and propene, are withdrawn from the column overhead via line 11. The high boilers fraction condensed out in section I.b, predominantly comprising maleic anhydride, benzoic acid, stabilizers such as phenothiazine and other stabilizers disclosed in EP-A-0 765 856, acrylic acid monomer and acrylic acid oligomer is removed from the system via line 6, whereas the condensed-out low boilers fraction, predominantly comprising water, acetic acid and formaldehyde, is withdrawn via line 10.

Unlike prior art processes for removing acrylic acid, which necessitate the use of an absorbent or extractant, the invention makes it possible to remove acrylic acid or methacrylic acid in high purity by passing the hot reaction gases from the catalytic gas phase oxidation upwardly into an absorption column and allowing them to ascend therein without passing an external absorbent in countercurrent. The ascending gases cool, the condensable constituents condense and form a quasi descending "internal absorbent". This enables the process of the present invention to recover acrylic acid or methacrylic acid at high purity without external absorbent or extractant. The process of the invention further provides optimal utilization of the thermal energy in the hot reaction gases from the catalytic gas phase oxidation process. In addition,

the uncondensable components taken off overhead can be returned as diluent or recycle gas into the acrylic acid or methacrylic acid synthesis stage.

The process of the invention provides a single step not only for the separation of a hot gas mixture into a condensable portion and an uncondensable portion, but also for a separation of the condensable portion into fractions boiling at different boiling points or boiling ranges and hence a high purity for the various components. As mentioned earlier, the condensed components form a quasi descending "internal absorbent", which is why the process of the invention can simply be considered an advantageous combination of rectification and absorption. What is particularly surprising is that this high purity of the components is possible without use of an assistant. The process of the invention makes optimum use of the thermal energy of gas mixtures from reactions forming hot gas mixtures. The process of the invention is distinguished from conventional distillation, rectification and condensation processes in that a high proportion of uncondensable components are present. The proportion of uncondensables is usually less than 5 % in the case of the abovementioned conventional processes. This enables the process of the invention to provide for a particularly advantageous separation of a hot gas mixture having a high proportion of uncondensable components into its condensable components in a single step. It is particularly advantageous that the desired components can be obtained in high purity.

The preferred embodiment of the invention will now be more particularly described by way of example.

**Example:**

An acrylic acid catalytic gas phase oxidation process yielded a mixture of the following composition (Table 1) at 270°C:

Table 1

Component	Concentration, % by weight
Water	4.4
Formaldehyde	0.2
Acetic acid	0.4
Acrylic acid	10.1
Maleic anhydride	0.07
Benzoic acid	0.02
Acrolein	0.1
Phthalic anhydride	0.01
Propionic acid	0.002
Maleic acid	0.0

Component	Concentration, % by weight
Allyl acrylate	0.001
Benzaldehyde	0.001
Furfural	0.001
Phenothiazine	0.0
Nitrogen	balance (76.545)
Oxygen	3.6
Carbon monoxide	0.75
Carbon dioxide	2.6
Propene	0.5
Propane	0.7

The mixture (3040 g/h) was introduced upwardly into a column constructed in schematic terms substantially like the column in the figure. The column used had bubblecap trays. It was 2.6 m in height and 8 cm in diameter. The number of trays was 27. The temperature at the base of the column was 120°C. The heat of condensation was removed via heat transferors at trays 1 and 27. Phenothiazine was continuously added as stabilizer at the top of the column.

A high boilers fraction of the composition according to Table 2 was removed from the base of the column at 120°C at a rate of 1 g/h:

Table 2

Component	Concentration, % by weight
Water	0.6
Formaldehyde	0.002
Acetic acid	0.403
Acrylic acid	40
Maleic anhydride	0.9
Benzoic acid	9.0
Acrolein	0.006
Phthalic anhydride	3.6
Propionic acid	0.008
Maleic acid	0
Allyl acrylate	0.002
Benzaldehyde	0.006
Furfural	0.009
Phenothiazine	balance (45.464)
Nitrogen	0
Oxygen	0
Carbon monoxide	0
Carbon dioxide	0
Propene	0
Propane	0

The following medium boilers fraction (Table 3) was taken off via the sidestream takeoff at tray 3 at 93°C at a rate of 350 g/h:



Table 3

Component	Concentration, % by weight
Water	1.1
Formaldehyde	0.004
Acetic acid	1.0
Acrylic acid	balance (96.914)
Maleic anhydride	0.6
Benzoic acid	0.2
Acrolein	0.008
Phthalic anhydride	0.1
Propionic acid	0.02
Maleic acid	0
Allyl acrylate	0.01
Benzaldehyde	0.004
Furfural	0.01
Phenothiazine	0.03
Nitrogen	0
Oxygen	0
Carbon monoxide	0
Carbon dioxide	0
Propene	0
Propane	0

The following low boilers fraction (Table 4) was withdrawn at tray 27 at 34°C at a rate of 90 g/h:

Table 4

Component	Concentration, % by weight
Water	balance (87.69)
Formaldehyde	0.08
Acetic acid	8.2
Acrylic acid	4.0
Maleic anhydride	0
Benzoic acid	0
Acrolein	0.03
Phthalic anhydride	0
Propionic acid	0
Maleic acid	0
Allyl acrylate	0
Benzaldehyde	0
Furfural	0
Phenothiazine	0
Nitrogen	0
Oxygen	0
Carbon monoxide	0
Carbon dioxide	0
Propene	0
Propane	0

The uncondensable components (waste gas) were taken off overhead. Their composition at 2640 g/h and 25°C was as follows:

Table 5

Component	Concentration, % by weight
Water	2.0
Formaldehyde	0.2
Acetic acid	0.09
Acrylic acid	0.03
Maleic anhydride	0
Benzoic acid	0
Acrolein	0.1
Phthalic anhydride	0
Propionic acid	0
Maleic acid	0
Allyl acrylate	0
Benzaldehyde	0
Furfural	0
Phenothiazine	0
Nitrogen	balance (88.18)
Oxygen	4.1
Carbon monoxide	0.9
Carbon dioxide	3.0
Propene	0.6
Propane	0.8

As is evident from the comparison of Table 3 with the other tables, the use of one condensation column affords acrylic acid of high purity and good separation of the other components.

BASF Aktiengesellschaft September 12, 1997

NAE19960821 G/MK/lu

We claim:

1. A process for fractional condensation of a hot gas mixture comprising at least two condensable components and a high proportion of at least one uncondensable component, which comprises passing the gas mixture through a column having separatory internals and condensing out the condensable components by cooling.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the hot gas mixture has a high boilers fraction, a medium boilers fraction and a low boilers fraction.
3. A process as claimed in claim 2, wherein each of the high boilers, medium boilers and low boilers fractions comprises one or more components.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the proportion of uncondensable components in the hot gas mixture is within the range from 20 to 100 % by weight, based on 100 % by weight of gas mixture.
5. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the hot gas mixture has a temperature within the range from 100 to 350°C.
6. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the hot gas mixture is a reaction gas as produced in the catalytic gas phase oxidation of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-alkanes, -alkenes, -alkanols and/or -alkanals and/or precursors thereof to acrylic acid or methacrylic acid.
7. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the column used has one or more cooling means.
8. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the separatory internals used are ordered packings, random packings and/or trays.

9. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the hot gas mixture is cooled prior to the condensing out.

10. The use of a column having separatory internals for fractional condensation of hot gas mixtures having a high proportion of uncondensable components.

BASF Aktiengesellschaft September 12, 1997

NAE19960821 G/MK/lu

Abstract

The process for fractional condensation of a hot gas mixture comprising at least two condensable components and a high proportion of at least one uncondensable component comprises passing the gas mixture through a column having separatory internals and condensing out the condensable components by cooling.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



4

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 57/07</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/14182</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. März 1999 (25.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/05779</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 1998 (10.09.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 40 253.4 12. September 1997 (12.09.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECK, Bernd [DE/DE]; Stahlstrasse 11, D-68519 Viernheim (DE). MACHHAMMER, Otto [AT/DE]; Schwarzwaldstrasse 25, D-68163 Mannheim (DE). PROLL, Theo [DE/DE]; Robert-Stolz-Strasse 4, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHLIEPHAKE, Volker [DE/DE]; Kaiser-Konrad-Strasse 29, D-67105 Schifferstadt (DE). THIEL, Joachim [DE/DE]; Am Herzel 46, D-67433 Neustadt (DE). BRÖLLOS, Klaus [DE/DE]; Weinbergstrasse 21, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE).			
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardehle & Partner, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			
(54) Title: METHOD FOR THE FRACTIONAL CONDENSATION OF A HOT GAS MIXTURE CONTAINING ACRYLIC ACID OR METHACRYLIC ACID AND HAVING A HIGH PROPORTION OF NON-CONDENSABLE CONSTITUENTS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FRAKTIONIERTEN KONDENSATION EINES ACRYLSÄURE ODER METHACRYLSÄURE ENTHALTENDEN HEISSEN GASGEMISCHES MIT EINEM HOHEN ANTEIL NICHT KONDENSIERBARER KOMPONENTEN			
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for the fractional condensation of a gas mixture which contains at least one other condensable constituent in addition to acrylic acid or methacrylic acid and which also has a high proportion of one or several non-condensable constituents. According to said method, the gas mixture is passed through a column with separation-efficient baffles and the condensable constituents are condensed out by cooling.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines Gasgemisches, das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure noch mindestens eine weitere kondensierbare Komponente und außerdem einen hohen Anteil einer oder mehrerer nicht kondensierbarer Komponenten enthält, wobei man das Gasgemisch durch eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten führt und die kondensierbaren Komponenten durch Kühlung auskondensiert.</p>			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



---

5   **Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines Acrylsäure oder  
Methacrylsäure enthaltenden heißen Gasgemisches mit einem  
hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten**

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines heißen Gasgemisches, das wenigstens zwei kondensierbare Komponenten und einen hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten enthält.

15

Heiße Gasgemische, die neben kondensierbaren Komponenten einen hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten enthalten, entstehen z.B. bei der Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation. Hierbei wird zum Beispiel Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei  
20   Temperaturen zwischen 200 und 400 °C einstufig oder zweistufig über Acrolein umgesetzt (vgl. z.B. DE-A-1 962 431, DE-A-2 943 707, DE-C-1 205 502, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-2 251 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 und EP-A-0 293 224). Es werden oxidische Mehr-  
25   komponenten-Katalysatoren z.B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molybdän, Bismut und Eisen (in der I. Stufe) bzw. Molybdän und Vanadium (in der II. Stufe) eingesetzt. Das entstehende heiße Reaktionsgasgemisch enthält neben der (kondensierbaren) Acrylsäure oder der (kondensierbaren) Methacrylsäure und kondensierbaren Nebenkomponten einen hohen Anteil  
30   nicht kondensierbarer Komponenten wie Stickstoff oder Sauerstoff.

Zur Abtrennung der Acrylsäure sind zahlreiche Verfahren bekannt. So ist aus DE-C-2 136 396 bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Gasphasenoxidation erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus etwa 75 Gew.-% Diphenylether und etwa 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. DE-A-2 449 780 beschreibt das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption. Neben dieser Absorption des die Acrylsäure enthaltenen Reaktionsprodukts in ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere Verfahren eine Totalkondensation von Acrylsäure und des weiterhin bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wäßrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem Azeotropmittel (vgl. z.B. DE-C-3 429 391 und JP-A-1 124 766) oder über ein Extraktionsverfahren (vgl. z.B. DE-A-2 164 767 und JP-A-5 81 40-039) weiter aufgearbeitet werden kann. In EP-A-0 551 111 wird das mittels Gasphasenoxidation hergestellte, acrylsäurehaltige Gemisch mit Wasser in einem Absorptionsturm in Berührung gebracht und die erhaltene wäßrige Lösung in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das mit polaren Leichtsiedern wie Wasser oder Essigsäure ein Azeotrop bildet, destilliert. Daneben ist aus DE-C-2 323 328 die Abtrennung von Acrylsäure aus einer wäßrigen Butanol-Acrylsäure-Veresterungsablauge durch Extraktion mit einem speziellen Gemisch organischer Lösungsmittel bekannt. Nachteilig bei den hier beschriebenen Verfahren ist, daß zur Extraktion oder Absorption ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, das in einer weiteren Verfahrensstufe, wie eine Rektifikation, bei hoher thermischer Belastung wieder abgetrennt werden muß.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren hervorzubringen, das ein bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrylsäure oder Methacrylsäure entstehendes Gasegemisch, das einen hohen Anteil an nicht kondensierbaren Komponenten aufweist, so aufzutrennen, daß

Acrylsäure oder Methacrylsäure in möglichst hoher Reinheit bei Benötigung möglichst weniger Verfahrensstufen erhalten wird.

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von dem Verfahren zur fraktionierten  
5 Kondensation eines Gasgemisches, das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure  
noch mindestens eine weitere kondensierbare Komponente und außerdem  
einen hohen Anteil einer oder mehrerer nicht kondensierbarer Komponenten  
enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren zur fraktionierten Kondensation ist  
dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch durch eine Kolonne mit  
10 trennwirksamen Einbauten führt und die kondensierbaren Komponenten durch  
Kühlung auskondensiert.

Erfindungsgemäß wird auch ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure  
oder Methacrylsäure bereitgestellt. Dieses geht aus von der katalytischen  
15 Gasphasenoxidation von  $C_3$ -/ $C_4$ -Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder  
-Alkanalen und/oder Vorstufen davon unter Entstehung eines Rohproduktes,  
das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure noch mindestens ein Nebenprodukt  
und/oder mindestens einen nichtumgesetzten Ausgangsstoff enthält.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß  
20 das gasförmige Rohprodukt nach dem vorstehenden erfindungsgemäßen  
Verfahren zur fraktionierten Kondensation aufgearbeitet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das heiße Gasgemisch eine  
Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion, von denen jede wieder-  
25 um eine oder mehrere Komponenten enthält, wie es z.B. bei dem bei der  
Acrylsäureherstellung durch katalytische Gasphasenoxidation entstehenden  
heißen Reaktionsproduktgasgemisch der Fall ist. Weitere bevorzugte Aus-  
führungsformen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschrei-  
bung und dem Beispiel. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung  
30 einer Kolonne mit trennwirksamen Einbauten zur fraktionierten Kondensation

von heißen Gasgemischen mit einem hohen Anteil an nicht kondensierbaren Komponenten.

Die einzige Figur zeigt schematisch eine Kolonne, die bevorzugt zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Kolonnen unterliegen keiner besonderen Beschränkung. Grundsätzlich eignen sich alle Kolonnen mit trennwirksamen Einbauten. Als Kolonneneinbauten kommen alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt. Die Kolonne umfaßt wenigstens eine Kühlvorrichtung. Hierfür eignen sich alle Wärmeübertrager oder Wärmetauscher, bei denen die bei der Kondensation frei werdende Wärme indirekt (extern) abgeführt wird. Hierfür können alle gängigen Apparate eingesetzt werden, wobei Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler bevorzugt sind. Geeignete Kühlmedien sind bei einem Luftkühler entsprechend Luft und bei anderen Kühlvorrichtungen Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser. Ist nur eine Kühlvorrichtung vorgesehen, so wird diese am Kopf der Kolonne eingebaut, in dem die Leichtsiederfraktion auskondensiert wird. Der Fachmann kann in Abhängigkeit von der gewünschten Reinheit der kondensierten Fraktionen und damit der Komponenten die Anzahl der erforderlichen Kühlvorrichtungen leicht bestimmen, wobei die Reinheit der kondensierten Komponenten im wesentlichen durch die installierte Trennleistung der Kolonne, d.h. die Kolonnenhöhe und die über das zu kondensierende Gasgemisch eingetragene Energie bestimmt wird. Zweckmäßigerweise werden bei Vorhandensein mehrerer Kühlvorrichtungen diese in verschiedenen Abschnitten der Kolonne eingebaut. Z.B. können bei einem heißen Gasgemisch, das neben dem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion enthält, eine Kühlvorrichtung im

unteren Abschnitt der Kolonne zur Auskondensation der Schwersiederfraktion und eine Kühlvorrichtung am Kopf der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiederfraktion vorgesehen sein. Die kondensierten Fraktionen werden an den jeweiligen Abschnitten in der Kolonne über Seitenabzüge abgeführt. In  
5 Abhängigkeit von der Anzahl der Komponenten in der Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion können jeweils auch mehrere Seitenabzüge vorgesehen sein. Die über die Seitenabzüge abgezogenen Fraktionen können dann weiteren Reinigungsstufen unterzogen werden, z.B. destillativen oder extraktiven Trennverfahren oder einer Kristallisation, je nach gewünschter  
10 Reinheit der Komponenten. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind ein Schwersiederabzug, ein Leichtsiederabzug und 0, 1 oder 2 Mittelsiederabzüge vorgesehen. Der in der Kolonne vorliegende Druck hängt von der Menge an nicht kondensierbaren Komponenten ab und beträgt vorzugsweise 0,5 - 5 bar Absolutdruck, insbesondere 0,8 - 3 bar Absolut-  
15 druck. Die genauen Betriebsbedingungen für die Kolonne, wie Temperatur- und Druckführung, Schaltung und Anordnung der Kühlvorrichtung(en), Anordnung der Seitenabzüge zum Abziehen der gewünschten Fraktionen, Wahl der Kolonnenhöhe und des Kolonnendurchmessers, Anzahl und Abstand der trennwirksamen Einbauten/Böden in der Kolonne oder Art der trennwirk-  
20 samen Kolonneneinbauten, können vom Fachmann im Rahmen fachüblicher Versuche in Abhängigkeit von der Trennaufgabe ermittelt werden.

Als Gasgemische sind alle heißen Gasgemische einsetzbar, die wenigstens zwei kondensierbare Komponenten und einen hohen Anteil wenigstens einer  
25 nicht kondensierbaren Komponente enthalten und keine ausgeprägte Azeotropbildung zeigen. D.h. Azeotrope sind dann noch geeignet, wenn die Zusammensetzung des Azeotropengemisches sehr weit nach einer Seite verschoben ist. Erfindungsgemäß fallen unter den Begriff "kondensierbare Komponenten" alle Komponenten oder Verbindungen, deren Siedepunkt nicht  
30 niedriger als - 40 °C bei Normaldruck (1 bar) liegt, vorzugsweise nicht

niedriger als - 30 °C bei Normaldruck (1 bar), insbesondere nicht niedriger als - 20 °C bei Normaldruck (1 bar). Vorteilhafterweise liegt die Temperatur des heißen, zu kondensierenden Gasgemisches zwischen 20 und 450 °C, insbesondere zwischen 100 und 350 °C und am meisten bevorzugt zwischen 150 und 300°C. Der Anteil an nicht kondensierbarer/en Komponente(n) liegt vorteilhafterweise zwischen 20 und 100 Gew.-%, insbesondere zwischen 50 und 95 Gew.-%, am meisten bevorzugt zwischen 70 und 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% heißes Gasgemisch. Das Gasgemisch enthält in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung neben nicht kondensierbarer(n) Komponente(n) eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion, von denen jede wiederum eine oder mehrere Komponenten enthält. Die Begriffe Schwersieder- und Leichtsiederfraktionen sind vorliegend auf das gewünschte Produkt, das in der Mittelsiederfraktion erscheint, bezogen und bezeichnen die Fraktionen, die einen niedrigeren bzw. höheren Siedepunkt bzw. Siedebereich haben als die Mittelsiederfraktion, wobei diese um wenigstens 5 bis 10 C° vom Siedebereich/-punkt der Mittelsiederfraktion abweichen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das heiße Gasgemisch vor der Auskondensation direkt oder indirekt (extern) abgekühlt. Dies kann über indirekte Kühlung, z.B. Gaskühler, aber auch über direkte Kühlung mit einem kaltenden schwersiedenden Hilfsstoff, z.B. hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, oder bevorzugter Weise mit der aus dem Gasgemisch kondensierten Schwersiederfraktion erfolgen. Bei dem Hilfsstoff ist jedoch nachteilig, daß dieser wieder aufgearbeitet werden muß. Apparativ kann die Abkühlung getrennt von der Kolonne in einem eigenen Apparat, z.B. einem Gaskühler, einem Quench oder einem Flashtopf, oder im Sumpfbereich der Kolonne integriert (mit oder ohne Kolonneneinbauten) erfolgen. Bei der Abkühlung wird das heiße Gasgemisch auf 50 bis zu 300 C°, insbesondere

70 bis 200 C°, jeweils unterhalb des Siedepunkts der schwerstsiedenden Komponente abgekühlt.

Ein besonders geeignetes heißes Gasgemisch ist das Reaktionsgasgemisch, wie es bei der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>- bzw. C<sub>4</sub>-Alkanen, 5 -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure nach bekannten Verfahren entsteht. Besonders vorteilhaft wird Propen, Propan, Acrolein, tert.-Butanol, Isobuten, Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether eingesetzt. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche 10 verwendbar, aus denen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-/ C<sub>4</sub>- Ausgangsverbindung erst während der Gasphasenoxidation intermediär bildet. Beispielhaft genannt seien für die Herstellung der Methacrylsäure Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether. Als Rohprodukt für die Kondensation liegt somit vorzugsweise 15 ein Gasgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder zu Methacrylsäure vor. Sowohl Acrylsäure als auch Methacrylsäure können direkt aus Propan bzw. Isobutan hergestellt werden. Bei Einsatz von Propan als Ausgangsstoff kann dieses nach bekannten Verfahren 20 durch katalytische Oxidehydrierung (z.B. nach US-A-5 510 558), homogene Oxidehydrierung (z.B. nach CN-A-1 105 352) oder katalytische Dehydrierung (z.B. nach EP-A-0 253 409) zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70 % Propen und 30 % Propan) oder Crackerpropen (95 % Propen und 5 % 25 Propan). Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemisches zur Herstellung von Acrylsäure wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktant. Ebenso wie Propan kann auch Isobutan als Reaktand wirken und beide können z.B. gemäß EP-B-0 608 838 direkt zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure umgesetzt werden. Bei der Herstellung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure werden in 30 der Regel die Ausgangsgase mit inerten Gasen wie Stickstoff, CO<sub>2</sub>, gesättig-

ten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 450 °C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische (z.B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ  
5 in die Acrylsäure bzw. Methacrylsäure umgewandelt (vgl. z.B. DE-A-4 405 059, EP-A-0 253 409, EP-A-0 092 097 und DE-A-4 431 949). Diese Umsetzungen werden beispielsweise einstufig oder mehrstufig durchgeführt. Besonders geeignete Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure sind solche, die von Methacrolein ausgehen, insbesondere wenn das Methacrolein  
10 durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, Isobutan oder Isobuten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß EP-B-0 092 097 und EP-B-0 058 927 erzeugt wird. Das entstehende Reaktionsgasgemisch enthält neben der gewünschten Säure NebenkompONENTEN wie nicht umgesetztes Acrolein bzw. Methacrolein und/oder Propen bzw. Isobu-  
15 ten, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid. Üblicherweise enthält das Reaktionsgasgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen bzw. Isobuten und 0,05 bis 1 Gew.-%  
20 % Acrolein bzw. Methacrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 - 90 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere  
25 gesättigte C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 90 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Verdünnungsgas, enthalten. Somit enthält ein solches Gasgemisch neben der Zielkomponente Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, die als Mittelsiederfraktion kondensiert, weitere Verbindungen im Schwersieder- und  
30



Leichtsiederbereich. Zweckmäßigerweise wird die fraktionierte Kondensation dann dergestalt durchgeführt, daß in der Kolonne zwei Kühlvorrichtungen vorgesehen sind, eine im unteren Bereich der Kolonne zur Auskondensation der schwersiedenden Komponenten und eine im oberen Bereich der Kolonne zur Auskondensation der Leichtsiederfraktion.

Vorteilhafterweise wird das Verfahren bei Vorhandensein einer Schwersiederfraktion, einer Mittelsiederfraktion, einer Leichtsiederfraktion und nicht kondensierbarer Komponente(n) so durchgeführt wie es in der Figur gezeigt ist und wie es im folgenden beschrieben ist, wobei sich die Kolonne in verschiedene Abschnitte untergliedern läßt, in denen unterschiedliche verfahrenstechnische Aufgaben gelöst werden. Die Bezugsziffern in der Figur bezeichnen hierbei die einzelnen Abschnitte in der Kolonne (I.a bis I.f) bzw. separate Abschnitte/Apparate von der Kolonne (I.a), Zu- und Ableitungen (1 - 11) sowie die Kühlkreise II und III.

#### I.a Sumpfbereich:

##### Abkühlung des heißen Gasgemisches

Im Sumpfbereich I.a wird das heiße Gasgemisch eingeleitet und abgekühlt. Dies kann über indirekte Kühlung, z.B. Wärmetauscher, oder direkte Kühlung mit im nächsten Abschnitt der Kolonne kondensierter Schwersiederfraktion als Kühlmedium erfolgen. Das Abkühlen kann statt im Sumpfbereich der Kolonne auch analog getrennt von der Kolonne in einem separaten Apparat I.a erfolgen, wie es in der Figur gezeigt ist. In diesem Fall wird das heiße, zu kondensierende Gasgemisch aus Leitung 1 in einem Quench bzw. Vorquench I.a abgekühlt und über Leitung 2 dem Sumpfbereich I.a der Kolonne zugeführt. Über Leitung 3 wird das Kühlmedium (kondensierte Schwersiederfraktion) zur Kühlung des heißen Gasgemisches in den Quench bzw. Vorquench zurückgeführt.

Wird die Kühlung mit einem schwersiedenden Hilfsstoff bzw. mit der Schwersiederfraktion aus Bereich I.b. durchgeführt, kann ein Teil des Stromes, üblicherweise weniger als 1 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat im Seitenabzug, aus dem Prozeß ausgeschleust werden.

5

#### I.b Kühlkreis II:

##### Kondensation der Schwersiederfraktion

Im Kolonnenabschnitt I.b wird die Kondensationswärme extern über  
10 Kühlkreis II mittels eines Wärmetauschers mit z.B. Wasser als Kühlme-  
dium abgeführt, indem kondensierte Schwersiederfraktion über Leitung  
4 aus der Kolonne abgeführt wird, gekühlt wird und ein Teil der  
gekühlten, kondensierten Schwersiederfraktion über Leitung 5 der Kolon-  
ne rückgeführt wird, während der andere Teil, üblicherweise weniger  
15 als 1 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat im Seitenabzug,  
über Leitung 6 ausgeschleust wird. Die rückgeführte, kondensierte  
Schwersiederfraktion wird im Gegenstrom zum aufsteigenden Gas ge-  
führt. In Abhängigkeit von der Trennaufgabe besteht auch die Mög-  
lichkeit, die Abschnitte I.a und I.b der Kolonne, d.h. die Abkühlung  
20 des Reaktionsgases und die Kondensation einer Schwersiederfraktion,  
apparativ zu vereinigen (nicht gezeigt), so daß die genannten Vorgänge  
gleichzeitig durchgeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit statt  
des externen Kühlkreises II eine direkte Kühlung vorzusehen (nicht  
gezeigt), bei der ein schwersiedender Hilfsstoff zur Abkühlung einge-  
25 spritzt wird, der wiederum im Kreis geführt oder extern aufgearbeitet  
wird.

#### I.c Kühlkreis II → Seitenabzug:

##### Schwersiederanreicherung

30

Im Kolonnenabschnitt I.c zwischen Kolonnenabschnitt I.b (Kühlkreis II) und I.d (Seitenabzug) erfolgt zum Kühlkreis II hin eine destillative Anreicherung und Auskondensation der Schwersiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom.

5

I.d Seitenabzug:  
Abziehen der Mittelsiederfraktion

Über Seitenabzug 7 im Kolonnenabschnitt I.d. werden gewünschte Zielkomponenten wie Acrylsäure bzw. Methacrylsäure abgeführt. Im Grenzfall einer einstufigen Kondensation wird im Bereich des Seitenabzugs 7 die Mittelsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasgemisch auskondensiert.

15 I.e Seitenabzug → Kühlkreis III:  
Mittelsiederanreicherung

Im Kolonnenabschnitt I.e zwischen Kolonnenabschnitt I.d (Seitenabzug 7) und I.f (Kühlkreis III) erfolgt die destillative Anreicherung der Mittelsiederfraktion aus dem im Gasgemisch nach oben geführten Gasstrom, wobei die Mittelsiederfraktion zum Seitenabzug (Bereich I.d) hin angereichert wird. Es besteht auch die Möglichkeit, apparativ die Abschnitte I.d und I.e der Kolonne zu einem Abschnitt zusammenzufassen (nicht gezeigt). Zweckmäßigerweise wird in diesem Fall in Abschnitt I.d der Kolonne ein Fangboden eingebaut, um die Flüssigkeit aus der Kolonne abzuziehen.

25

I.f Kühlkreis III:  
Kondensation der Leichtsiederfraktion

30

Im Kolonnenabschnitt I.f des externen Kühlkreises III erfolgt die Kondensation der Leichtsiederfraktion aus dem im Gegenstrom nach oben geführten Gasstrom. Analog zu Kühlkreis II wird die Kondensationswärme extern über Kühlkreis III mittels eines Wärmetauschers mit z.B. Wasser als Kühlmedium abgeführt, indem kondensierte Leichtsiederfraktion über Leitung 8 abgezogen wird, gekühlt wird und ein Teil der gekühlten, kondensierten Leichtsiederfraktion über Leitung 9 der Kolonne rückgeführt wird, während der andere Teil über Leitung 10 ausgeschleust wird. Die nicht kondensierten Gase werden vom Kopf der Kolonne über Leitung 11 abgezogen, wobei ggf. der Gasstrom noch überhitzt werden kann, um eine weitere Kondensation im Brüdenrohr zu vermeiden.

Die in der Figur schematisch gezeigte Kolonne eignet sich besonders gut zur fraktionierten Kondensation eines oben genannten Reaktionsgasgemisches wie es bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure entsteht. In diesem Fall wird zur Vermeidung einer Polymerisation vorteilhafterweise an einer oder mehreren, vom Fachmann leicht zu ermittelnden Stellen in der Kolonne ein Stabilisator zugegeben, insbesondere Phenothiazin oder ein anderer, in EP-A-0 765 856 offenbarter Stabilisator. Von der Kolonne wird über Seitenabzug 7 das Zielprodukt, die Acrylsäure, bzw. Methacrylsäure, in einer hohen Reinheit von über 95 Gew.-%, insbesondere über 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das im Seitenabzug abgezogene Kondensat, abgenommen. Die nicht kondensierbaren Komponenten, bei denen es sich vorzugsweise um Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan, Propan und Propen, handelt, werden vom Kopf der Kolonne über Leitung 11 abgezogen. Die im Abschnitt I.b auskondensierte Schwersiederfraktion, die überwiegend Maleinsäureanhydrid, Benzoesäure, Stabilisatoren wie Phenothiazin oder andere, in EP-A-0 765 856 offenbarte Stabilisatoren, monomere und oligomere Acrylsäure enthält, wird über

Leitung 6 ausgeschleust, während die auskondensierte Leichtsiederfraktion, die überwiegend Wasser, Essigsäure und Formaldehyd enthält, über Leitung 10 abgezogen wird.

5 Anders als die bisherigen Verfahren zur Abtrennung von Acrylsäure, die die Verwendung eines Absorptions- oder Extraktionsmittels erfordern, ist erfindungsgemäß eine Abtrennung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in hoher Reinheit dadurch möglich, daß man die heißen Reaktionsgase aus der katalytischen Gasphasenoxidation von unten in eine Absorptionskolonne führt und  
10 in sich selber aufsteigen läßt, ohne ein externes Absorptionsmittel im Gegenstrom zu führen. Die aufsteigenden Gase kühlen ab, die kondensierbaren Bestandteile kondensieren und bilden quasi ein absteigendes "internes Absorptionsmittel". Damit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennung der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure in hoher Reinheit ohne  
15 externes Absorptions- oder Extraktionsmittel. Weiterhin ermöglicht das Verfahren eine optimale Nutzung der Wärmeenergie, die in den heißen Reaktionsgasen aus der katalytischen Gasphasenoxidation enthalten ist. Darüberhinaus können die über Kopf abgezogenen, nicht kondensierbaren Komponenten als Verdünnungs- oder Kreisgas in die Stufe zur Herstellung  
20 der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure zurückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht in nur einer Verfahrensstufe nicht nur eine Auftrennung eines heißen Gasgemisches in kondensierbaren Anteil und nicht kondensierbaren Anteil, sondern gleichzeitig eine Auftren-  
25 nung des kondensierbaren Anteils in bei verschiedenen Siedepunkten bzw. Siedebereichen siedende Fraktionen und damit eine hohe Reinheit der verschiedenen Komponenten. Wie gesagt, bilden die kondensierten Komponenten quasi ein absteigendes "internes Absorptionsmittel", weshalb man das erfindungsgemäße Verfahren vereinfacht als vorteilhafte Kombination von Rektifi-  
30 kation und Absorption ansehen kann. Besonders überraschend ist, daß diese

hohe Reinheit der Komponenten ohne Verwendung eines Hilfsstoffes möglich ist. In optimaler Weise nutzt das erfindungsgemäße Verfahren die Wärmeenergie von Gasgemischen aus Reaktionen, bei denen heiße Gasgemische entstehen. Von herkömmlichen Destillations-, Rektifikations- und Kondensationsverfahren unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren darin, daß bei einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten gearbeitet wird. Üblicherweise beträgt bei den oben genannten herkömmlichen Verfahren der Anteil nicht kondensierbarer Komponenten weniger als 5 %. Damit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine besonders wirtschaftliche Auftrennung eines heißen Gasgemisches mit einem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten in dessen kondensierbare Komponenten in einer einzigen Verfahrensstufe. Besonders vorteilhaft ist, daß die gewünschten Komponenten in hoher Reinheit erhalten werden können.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels erläutert, das eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt.

#### Beispiel:

Aus einer katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrylsäure wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung (Tabelle 1) mit einer Temperatur von 270 °C erhalten:

Tabelle 1:

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	4,4
Formaldehyd	0,2

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Essigsäure	0,4
Acrylsäure	10,1
Maleinsäureanhydrid	0,07
Benzoessäure	0,02
Acrolein	0,1
Phthalsäureanhydrid	0,01
Propionsäure	0,002
Maleinsäure	0,0
Allylacrylat	0,001
Benzaldehyd	0,001
Furfural	0,001
Phenothiazin	0,0
Stickstoff	Rest (76,545)
Sauerstoff	3,6
Kohlenoxid	0,75
Kohlendioxid	2,6
Propen	0,5
Propan	0,7

20

Das Gemisch (3040 g/h) wurde von unten in eine Kolonne eingeführt, die schematisch im wesentlichen wie die in der Figur gezeigte Kolonne ausgebildet ist. Es wurde eine Kolonne mit Glockenböden verwendet. Die Kolonne war 2,6 m hoch und hatte einen Durchmesser von 8 cm. Die Anzahl der Böden betrug 27. Die Temperatur im Kolonnensumpf betrug 120 °C. Die

25

Kondensationswärme wurde über Wärmeübertrager an den Böden 1 und 27 abgeführt. Am Kopf der Kolonne wurde kontinuierlich Phenothiazin als Stabilisator zugegeben.

- 5 Vom Kolonnensumpf wurde eine Schwersiederfraktion der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung von 1 g/h bei 120 °C ausgeschleust:

Tabelle 2

10	Komponente	Konzentration, Gew.-%
	Wasser	0,6
	Formaldehyd	0,002
	Essigsäure	0,403
	Acrylsäure	40
15	Maleinsäureanhydrid	0,9
	Benzoessäure	9,0
	Acrolein	0,006
	Phthalsäureanhydrid	3,6
	Propionsäure	0,008
20	Maleinsäure	0
	Allylacrylat	0,002
	Benzaldehyd	0,006
	Furfural	0,009
	Phenothiazin	Rest (45,464)
25	Stickstoff	0
	Sauerstoff	0



Komponente	Konzentration, Gew.-%
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

5

Am Boden 3 wurde über Seitenabzug folgende Mittelsiederfraktion (Tabelle 3) von 350 g/h bei 93 °C aus der Kolonne abgezogen:

Tabelle 3

10

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	1,1
Formaldehyd	0,004
Essigsäure	1,0
Acrylsäure	Rest (96,914)
Maleinsäureanhydrid	0,6
Benzoessäure	0,2
Acrolein	0,008
Phthalsäureanhydrid	0,1
Propionsäure	0,02
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0,01
Benzaldehyd	0,004
Furfural	0,01

15

20

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Phenothiazin	0,03
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
5 Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Am Boden 27 wurde folgende Leichtsiederfraktion (Tabelle 4) von 90 g/h  
 10 bei 34 °C abgenommen:

Tabelle 4

Komponente	Konzentration, Gew.-%
15 Wasser	Rest (87,69)
Formaldehyd	0,08
Essigsäure	8,2
Acrylsäure	4,0
Maleinsäureanhydrid	0
20 Benzoessäure	0
Acrolein	0,03
Phthalsäureanhydrid	0
Propionsäure	0
Maleinsäure	0

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Allylacrylat	0
Benzaldehyd	0
Furfural	0
Phenothiazin	0
Stickstoff	0
Sauerstoff	0
Kohlenoxid	0
Kohlendioxid	0
Propen	0
Propan	0

Die nicht kondensierbaren Komponenten (Abgas) wurden über Kopf abgeführt. Ihre Zusammensetzung war bei 2640 g/h und 25 °C wie folgt:

Tabelle 5

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Wasser	2,0
Formaldehyd	0,2
Essigsäure	0,09
Acrylsäure	0,03
Maleinsäureanhydrid	0
Benzoessäure	0
Acrolein	0,1

Komponente	Konzentration, Gew.-%
Phthalsäureanhydrid	0
Propionsäure	0
Maleinsäure	0
Allylacrylat	0
5 Benzaldehyd	0
Furfural	0
Phenothiazin	0
Stickstoff	Rest (88,18)
Sauerstoff	4,1
10 Kohlenoxid	0,9
Kohlendioxid	3,0
Propen	3,0
Propan	0,8

15

Wie aus dem Vergleich von Tabelle 3 mit den übrigen Tabellen ersichtlich ist, wird durch den Einsatz einer Kolonne zur Kondensation Acrylsäure hoher Reinheit sowie eine gute Auftrennung der weiteren Komponenten erhalten.

20

### Patentansprüche

1. Verfahren zur fraktionierten Kondensation eines Gasgemisches, das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure noch mindestens eine weitere kondensierbare Komponente und außerdem einen hohen Anteil einer oder mehrerer nicht kondensierbarer Komponenten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch durch eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten führt und die kondensierbaren Komponenten durch Kühlung auskondensiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch als Rohprodukt der katalytischen Gasphasenoxidation von  $C_3$ -/ $C_4$ -Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure oder Methacrylsäure vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße Gasgemisch vor der Auskondensation abgekühlt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein heißes Gasgemisch mit einer Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion kondensiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß jede der Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktionen eine oder mehrere Komponenten enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein heißes Gasgemisch mit zwischen 20 und 100 Gew.-% nicht kondensierbaren Komponenten bezogen auf 100 Gew.-% Gasgemisch kondensiert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein heißes Gasgemisch mit einer Temperatur zwischen 100 und 350 °C kondensiert wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kolonne mit einer oder mehreren Kühlvorrichtungen verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß als trennwirksame Kolonneneinbauten Packungen, Füllkörper und/oder Böden verwendet werden.
10. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch  
15 katalytische Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-/C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon unter Entstehung eines Rohproduktes, das neben Acrylsäure oder Methacrylsäure noch mindestens ein Nebenprodukt und/oder mindestens einen nichtumgesetzten Ausgangsstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Rohprodukt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 kondensiert wird.

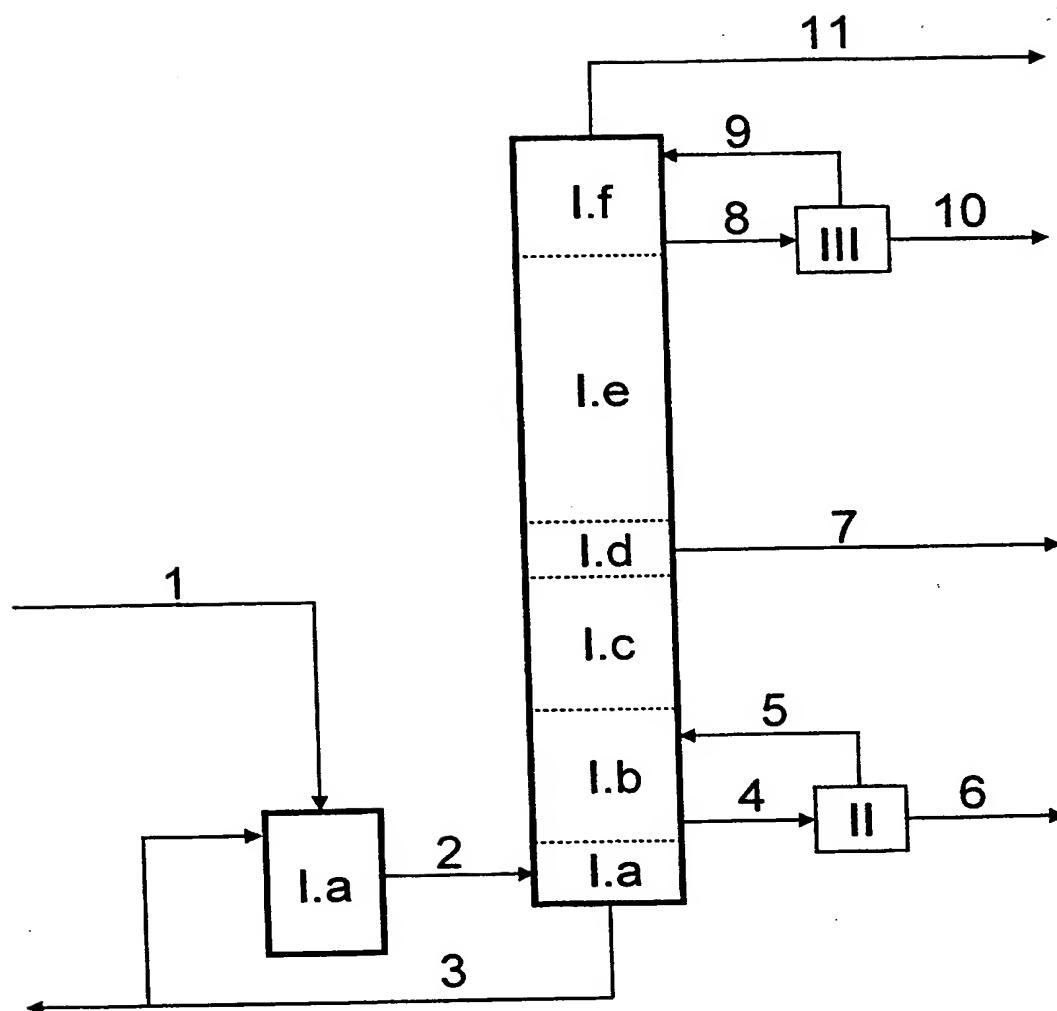


FIG. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int l tional Application No

PCT/EP 98/05779

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C57/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 751 110 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 2 January 1997 ----	1-10
A	EP 0 398 226 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 22 November 1990 ----	1-10
A	US 4 199 410 A (ABE TADASHI ET AL) 22 April 1980 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1999

Date of mailing of the international search report

28/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0751110 A	02-01-1997	FR 2735989 A	03-01-1997
		CN 1139663 A	08-01-1997
		EA 960035 A	31-12-1996
		JP 9020711 A	21-01-1997
		US 5770021 A	23-06-1998
EP 0398226 A	22-11-1990	US 4999452 A	12-03-1991
		CA 2016669 A	15-11-1990
		CN 1047278 A,B	28-11-1990
		JP 3017044 A	25-01-1991
		KR 9508085 B	25-07-1995
US 4199410 A	22-04-1980	RU 2021251 C	15-10-1994
		JP 1327326 C	16-07-1986
		JP 54027520 A	01-03-1979
		JP 60054939 B	03-12-1985
		DE 2834140 A	15-02-1979
		FR 2399400 A	02-03-1979
		GB 2001982 A,B	14-02-1979
		NL 7808056 A,B,	06-02-1979

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05779

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C57/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 751 110 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 2. Januar 1997 ---	1-10
A	EP 0 398 226 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 22. November 1990 ---	1-10
A	US 4 199 410 A (ABE TADASHI ET AL) 22. April 1980 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0751110 A	02-01-1997	FR 2735989 A	03-01-1997
		CN 1139663 A	08-01-1997
		EA 960035 A	31-12-1996
		JP 9020711 A	21-01-1997
		US 5770021 A	23-06-1998
EP 0398226 A	22-11-1990	US 4999452 A	12-03-1991
		CA 2016669 A	15-11-1990
		CN 1047278 A,B	28-11-1990
		JP 3017044 A	25-01-1991
		KR 9508085 B	25-07-1995
		RU 2021251 C	15-10-1994
US 4199410 A	22-04-1980	JP 1327326 C	16-07-1986
		JP 54027520 A	01-03-1979
		JP 60054939 B	03-12-1985
		DE 2834140 A	15-02-1979
		FR 2399400 A	02-03-1979
		GB 2001982 A,B	14-02-1979
		NL 7808056 A,B,	06-02-1979

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**